

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06160368 A**

(43) Date of publication of application: **07 . 06 . 94**

(51) Int. Cl.

G01N 31/00
G01N 31/22

(21) Application number: **04308895**

(22) Date of filing: **18 . 11 . 92**

(71) Applicant: **IDEMITSU KOSAN CO LTD**

(72) Inventor: **SUGIHARA YUZO**

**(54) METHOD AND DEVICE FOR ANALYZING
SULFUR CONTENT**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a method of analyzing sulfur content and its device which accurately detects a trace amount of sulfur content.

CONSTITUTION: In a sulfur content analyzing method, sulfur content is reduced to hydrogen sulfide under the condition where a white gold catalyser exists, and then

the generated hydrogen sulfide is made to contact to a sensitive tape which is a sensitive material impregnated with lead acetate, so that sulfur content is detected based on coloring level. In addition, an analyzing device comprises the white gold catalyser, held by inorganic substance such as alumina, and the sensitive tape impregnated with lead acetate solution for detecting hydrogen sulfide.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-160368

(43)公開日 平成6年(1994)6月7日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 31/00	P	7906-2 J		
31/22	1 2 1 C	7906-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 3 頁)

(21)出願番号	特願平4-308895	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成4年(1992)11月18日	(72)発明者	杉原 裕三 愛知県知多市南浜町11番地 出光興産株式 会社内
		(74)代理人	弁理士 木下 実三 (外2名)

(54)【発明の名称】 硫黄分の分析方法及びその装置

(57)【要約】

【目的】 極微量の硫黄分を正確に検出できる硫黄分の分析方法及びその装置を提供する。

【構成】 硫黄分の分析方法は、白金触媒の存在下で硫黄分を硫化水素に還元した後、生成した硫化水素を酢酸鉛が含まれた感応材である感応テープに接触させて、その着色の度合いによって硫黄分を検出する。また、分析装置は、アルミナのような無機酸化物に担持された白金触媒と、硫化水素を検出するための酢酸鉛溶液が含まれた感応テープとを有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】白金触媒の存在下で硫黄分を硫化水素に還元した後、生成した硫化水素を酢酸鉛が含浸された感応材に接触させて硫黄分を検出することを特徴とする硫黄分の分析方法。

【請求項2】硫黄分を硫化水素に還元するための白金触媒と、硫化水素を検出するための酢酸鉛が含浸された感応材とを有することを特徴とする硫黄分の分析装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硫黄分の分析方法及びその装置に関し、例えば石油精製等の分野において利用できる。

【0002】

【背景技術及び発明が解決しようとする課題】例えば、石油精製業において、大気汚染の防止や品質管理等の観点から硫黄分の正確な分析が必要であり、そのためのppbレベルの分析方法及び装置が要求されている。従来、硫黄分の分析法として、例えば還元電量滴定法、還元酢酸鉛紙法等が知られている。

【0003】前記還元電量滴定法は、白金系触媒の存在下、試料中の硫黄分を硫化水素に還元した後、生成した硫化水素を銀又はヨウ素で滴定して硫黄分を分析するようにしたものである。前記還元酢酸鉛紙法は、触媒を使用しないで試料を約1300℃に加熱し、試料中の硫黄分を硫化水素に還元した後、硫化水素を酢酸鉛が含浸された感応テープに吹き付け、テープ表面の着色の度合いによって試料中の硫黄分を分析するようにしたものである。

【0004】これらの従来の分析法では、定量の下限は約20ppbである。従って、大気汚染の防止や品質管理等を更に向上させるためには、より微量の硫黄分を検出できる硫黄分の分析方法及び装置が望まれている。そこで、本発明は、極微量の硫黄分を正確に検出できる硫黄分の分析方法及びその装置を提供することを目的とする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題及び作用】本発明に係る硫黄分の分析方法是、白金触媒の存在下で硫黄分を硫化水素に還元した後、生成した硫化水素を酢酸鉛が含浸された感応材に接触させて硫黄分を検出することを特徴とする。また、本発明に係る硫黄分の分析装置は、硫黄分を硫化水素に還元するための白金触媒と、硫化水素を検出するための酢酸鉛が含浸された感応材とを有するものである。

【0006】前記白金触媒は、アルミナ、シリカ、ゼオライト等の無機酸化物に担持させたものを使用する。前記白金触媒は、石英製、セラミック製等の反応管内に充填しておく。そして、この反応管内に硫黄分が含まれた試料を水素と共に導入して硫黄分を白金触媒に接触させて硫化水素に還元する。

【0007】前記感応材とは、濾紙のような紙を酢酸鉛溶液に浸漬した後、乾燥させたもの又はそれをロール状に巻いたものである。硫黄分を還元する際、前記白金触媒は、900～1200℃程度に保持しておく。生成した硫化水素は、吹き付け等によって前記感応材に接触させ、感応材表面の着色率によって硫黄分を検出する。硫化水素が接触した感応材は、硫化水素の濃度によって白から茶色、更に黒色へと変色する。

【0008】そして、この感応材の着色率の定量的測定は、例えば光学式の硫黄分測定器を用いて行う。このような測定器は、光源からの光を着色した感応材に当てて反射した光と、光源からの光をそれぞれ検出器（フォトセル）に通した後、信号を加算回路、微分回路等の増幅回路に供給し、出力値をデジタル式の表示計に表示するようにしたものである。

【0009】なお、生成した硫化水素を前記感応材と接触させる前に、両者の化学反応を容易にするため、硫化水素を酢酸水溶液（例えば5%）中を通して予湿するがよい。本発明において、このように白金触媒を使用することにより、水素流量が安定化し、従って還元率が向上する。また、再現性の向上も可能になる。本発明に係る硫黄分の分析方法によって、S/N比が向上して検出感度が良好になり、これにより1ppb程度までの超微量の硫黄分の検出が可能になる。

【0010】

【実施例】本実施例に係る硫黄分の分析装置として、微量硫黄分測定器の反応管の中に白金触媒を充填したもの及び酢酸鉛が含浸された感応材である感応テープを用意する。前記微量硫黄分測定器は、ASTM D-4045に基づくものであり、検出器（フォトセル）、加算回路、微分回路、デジタル式の表示計等を備える。そして、検出回路のゼロ・スパンの抵抗を取り替えて分解能の向上を図っておく。前記反応管は、例えば石英製である。

【0011】前記白金触媒は、無機酸化物（例えばアルミナ）に担持された粒状のものである。白金触媒は、反応管内に均一に充填し、これにより水素の流速を安定させて硫黄分の還元率を向上させるようにするのがよい。なお、この白金触媒は、再活性化することにより繰り返し使用が可能である。活性の判断は、標準試料の測定による回収率で判断する。

【0012】一方、測定の前に、試薬（ジメチルスルホキシド）と溶媒（シクロヘキサン）とで硫黄分100ppbのものを調製し、これを用いて硫黄分0と100ppbの場合の検量線を作成しておく。硫黄分と着色率とは、一次の関係式となっているため、硫黄分0と100ppbの場合を測定して検量線を作成しておけば、その間の着色率によって硫黄分も求まることになる。

【0013】次に、この分析装置を使用した本実施例に係る硫黄分の分析方法を説明する。前記反応管を加熱

し、900～1200℃に保持した状態でこの反応管内に水素ガスを一定流量で流しておく。次に、試料をマイクロシリンジに採取し、自動注入装置を用いて反応管の試料注入口より水素ガス気流中に一定速度で導入する。反応管内に導入された試料は、白金触媒上で硫黄分が接触還元を受け、硫化水素に変換される。

【0014】次に、生成した硫化水素を5%酢酸溶液に通すことにより湿潤させ、この後硫化水素を前記感応テープに吹き付ける。硫化水素と接触した感応テープは、硫化水素濃度に応じて白、茶色、黒色等に変色する。そして、感応テープの着色の度合いを光学的に測定し、この着色の度合いを前記検量線と対比して試料中の微量全硫黄分を定量的に測定する。上記分析をナフサである試料A及びBについて行った結果を下記の表1に示す。各試料に対して5回同じ測定を繰り返した。

【0015】

【表1】

	試料A	試料B
1回目	18ppb	5ppb
2回目	20ppb	6ppb
3回目	19ppb	5ppb
4回目	21ppb	6ppb
5回目	17ppb	4ppb

*【0016】表1より、試料Aの場合、従来法では20ppb前後が測定の下限であるため、この境界付近の硫黄分の正確な測定は不可能であるが、本実施例の分析方法によれば、20ppb前後の硫黄分も正確に測定できることがわかる。また、試料Bの場合、5ppb前後の硫黄分は、従来法では測定下限を大幅に下回っているため、測定不能であるが、本実施例の分析方法によれば、このレベルの硫黄分も正確に測定できることがわかる。

【0017】

10 【発明の効果】本発明に係る硫黄分の分析方法及びその装置によれば、極微量の硫黄分を正確に検出できる。

*